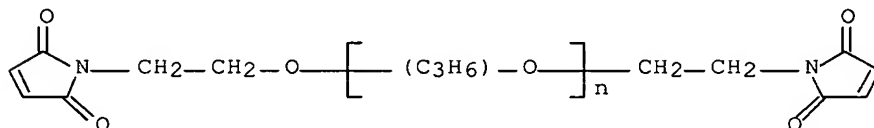


TI Heat-resistant electric insulators
 PA Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 58015515	A2	19830128	JP 1981-112987	19810721
PRAI	JP 1981-112987		19810721		

AB Thermosetting elec. insulation with good heat resistance contains aliph. maleimides, other maleimides, and polybutadiene [9003-17-2]. Thus, a homogeneous compn. of 1,10-bis(maleimido)-4,7-dioxadecane [85075-01-0] 35, N-(2-methoxyphenyl)maleimide [17392-68-6] 25, N,N'-(methylenedi-p-phenylene)dimalimide [13676-54-5] 40, JSR RB-810 100, and THF 600 parts(storage stability .gtoreq.40 days) was mixed with 9 parts dicumyl peroxide, applied to glass cloth, and dried to prepregs. A pile of 8 prepregs between Cu foils was pressed 40 min at 170.degree. and 50 kg/cm2 and postcured 2 h at 200.degree. to give a laminate.

CN Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], .alpha.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethyl]-.omega.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethoxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)



2 (D1-Me)

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—15515

⑮ Int. Cl.³
C 08 F 279/02
299/00

識別記号

庁内整理番号
7167—4 J
8118—4 J

⑯ 公開 昭和58年(1983)1月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑰ 熱硬化性樹脂組成物

横浜市戸塚区矢部町1541

⑱ 特 願 昭56—112987

⑲ 発 明 者 古賀信史

⑳ 出 願 昭56(1981)7月21日

横浜市戸塚区上郷町1773—62

㉑ 発 明 者 大場正幸

㉒ 出 願 人 三井東圧化学株式会社

横浜市戸塚区飯島町2882

東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

㉓ 発 明 者 坪井彦忠

明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(i) a. 少なくとも1種の脂肪族マレイミド

b. 上記のaとは異なるマレイミド化合物

および

c. 二重結合を有するポリブタジエンの少なくとも1種

から成り、bのマレイミド化合物中に1～50重量%のモノマレイミド化合物を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

(2) a. 脂肪族マレイミド、b. マレイミド化合物、
c. 二重結合を有するポリブタジエンに加えて熱
化触媒を含有して成る特許請求の範囲第1項記載
の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性に優れた硬化物を与える樹脂組成物に関し特に耐湿性、寸法安定性、接着性に優れ、銅張り積層板において製造上の作業性が改善

された硬化性樹脂組成物に関する。

耐熱性に優れた電気絶縁材料としてはポリイミドが最も良く知られているが、加工性に難点があつて、その前駆体であるポリアミド酸の形で成形加工しつつイミド化反応を行なつて硬化する煩雑な工程の採用を余儀なくされ、更にイミド化工程で副生する水による発泡、ふくれ等の問題があつた。この点を改良した材料にアミノ化合物変性ビスマレイミド樹脂がある。しかし該ビスマレイミド樹脂はアセトン、メチルエチルケトン等の汎用有機溶剤に溶け難く、例えば溶液状含浸ワニスとして用いるには、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のような高沸点かつ吸湿性の強い極性有機溶剤にのみ溶解する不利な性質を有している。しかもかかる有機溶剤は、皮膚からの浸透性が^付大で毒性が強く安全衛生上好ましくなく、かつ高価であり経済性に欠ける、ビスマレイミド樹脂との親和性に富んでいるため樹脂からの除去が困難で硬化物中に残存しその物性に悪影響を及ぼす

などの問題を有している。

一方、二重結合を有するポリブタジエンはラジカル重合開始剤の存在下に積層成形することにより電気特性に優れ、しかもかなりの耐熱性、良好な耐湿性を有する積層板が得られることが知られている。特に高温の条件でも誘電正接が小さいため高密度配線基板用の信頼性の高い材料として関心が高まりつつある。しかもポリブタジエンは、通常の有機溶剤に可溶であり、特に高沸点の極性溶剤を使用する必要がなく使用上の制約が少ない。しかしながらポリブタジエン単独では高温における物性、例えば寸法安定性、接着性などが大幅に劣るという欠点を有していた。

従つてそれぞれ優れた性能を有するビスマレイミド樹脂とポリブタジエンとを混合または反応させると両成分の欠点を補い、それぞれの特徴を生かした樹脂組成物が得られることが期待されるが両成分は性質が大きく異なり、相溶性に欠けるため均一な組成物とすることは困難であつた。例えば N, N' -(メチレンジー p-フェニレン)ビスマ

レイミドと 1, 2-ポリブタジエンからは含浸ワニスとして実際に使用できるような均一な組成物は得られず、すなわち両化合物を比較的溶解する有機溶剤(例えば 1, 4-ジオキサン)を使用して、 N, N' -(メチレンジー p-フェニレン)ビスマレイミド溶液と 1, 2-ポリブタジエン溶液を充分に攪拌しても通常、積層板製造用に使用可能な濃度では両成分が分離し、これより実用に耐える性能を有する製品の製造は殆んど不可能であつた。

本発明者らはマレイミド系樹脂とポリブタジエンより成り、低沸点の汎用有機溶剤に可溶で、ブリエグの調製が容易な熱硬化性樹脂組成物であり、しかも優れた耐熱性、電気特性を保持しつつ寸法安定性、可撓性、基材への接着性が改善された樹脂組成物を得る目的で鋭意研究を重ねた結果脂肪族マレイミド、モノマレイミド化合物を含有するマレイミド化合物を併用することによりポリブタジエンとの相溶性が向上し、従来の問題が解決されることを見出し本発明を達成した。

すなわち、本発明は(1) a. 少なくとも 1 種の脂

- 3 -

肪族マレイミド、b. 前記 a とは異なるマレイミド化合物および c. 二重結合を有するポリブタジエンの少なくとも 1 種から成り、b のマレイミド化合物中に 1~50 重量%のモノマレイミド化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物および(2)前記 a. 脂肪族マレイミド、b. マレイミド化合物、c. 二重結合を有するポリブタジエンから成る熱硬化性樹脂組成物に必要に応じて更に硬化触媒を含有して成る熱硬化性樹脂組成物である。

本発明の熱硬化性樹脂組成物に使用される脂肪族マレイミドは通常のビスマレイミド樹脂に比べ著しく有機溶剤への溶解性が優れており、かつポリブタジエンとの相溶性が極めて良好である。そのため従来ではビスマレイミド樹脂とポリブタジエンより成る均一な組成物を得ることが殆んど不可能であつたものが脂肪族マレイミドを成分として用いることにより均一な組成物を得ることができるようになり、更に N, N' -(メチレンジー p-フェニレン)ビスマレイミドに代表されるようにポリブタジエンとの相溶性に欠点があつた芳香

- 4 -

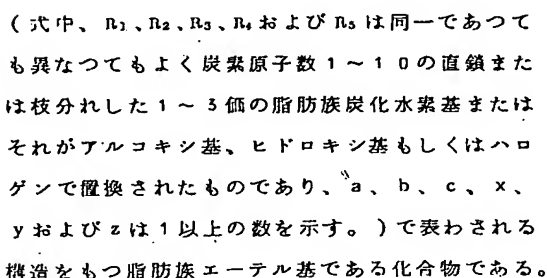
族ビスマレイミドを併用しても均一な組成物を得ることに成功したのである。また b のマレイミド化合物の重量の 1~50%に相当する割合でモノマレイミド化合物を存在させるとマレイミド化合物とポリブタジエンとの相溶性が更に改善され、安定なワニスの製造が可能であることが明らかになつた。しかもビスマレイミド樹脂を含有する組成物に従来使用されていた N, N' -ジメチルホルムアミド、 N, N' -ジメチルアセトアミド、 N -メチル-2-ピロリドン等の極性有機溶剤を用いなくても通常の比較的低温の汎用有機溶剤を使用して充分目的が達成できるので作業性はもとより積層板等の製品から溶剤を除去することが容易になり、品質を大幅に改善することができた。

本発明の組成物に使用される脂肪族マレイミドおよびマレイミド化合物は、マレイミド基の不飽和結合がポリブタジエンの不飽和結合と強固な結合を形成し、耐熱性はもとより高温における機械強度の優れた成形物を提供することができ、しかもポリブタジエンの有する優れた電気特性を充分

- 5 -

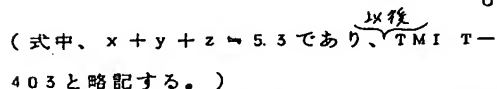
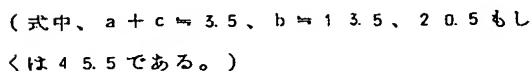
- 6 -

本発明において使用される脂肪族マレイミドはマレイミド残基が式



- 7 -

以後それぞれ BMI D-230、BMI D-400、もし
くは BMI D-2000 と略記する。)

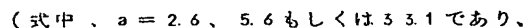


などを挙げることができる。さらに以上の脂肪族マレイミド基中の不飽和炭素原子に結合した水素原子が適宜、塩素原子、臭素原子、メチル基、エ

かかる脂肪族マレイミドの極めて代表的な具体例

としては、 $N-2$, $2'$ -ヒドロキシエトキシエチル
 N -1-メトキシメチルプロピルマレイド、 N -1-エトキシメチルプロピルマレイド、
 マレイミド、 $N-1$ -メトキシメチルブチルマレ

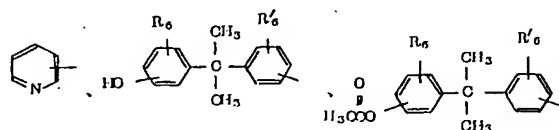
イミド、 $N, N' - 4, 7$ - ジオキサデカン - 1, 10 -
 ビスマレイミド、 $N, N' - 3, 6, 9$ - トリオキサウ
 ンデカン - 1, 11 - ビスマレイミド、 $N, N' - 4, 9$
 - ジオキサドデカン - 1, 12 - ビスマレイミド、
 $N, N' - 4, 7, 10$ - トリオキサトリデカン - 1, 13
 - ビスマレイミド、 $N, N' - 7$ - メチル - 4, 10 -
 ジオキサトリデカン - 1, 13 - ビスマレイミド、
 $N, N' - 3, 6, 9, 12$ - テトラオキサテトラデカン -
 1, 14 - ビスマレイミド、 $N, N' - 3, 6, 9, 12, 15$ -
 ペンタオキサヘプタデカン - 1, 17 - ビスマレイ
 ミド、ビス(3-N-マレイミドプロピル)ポリ
 テトラヒドロフラン、さらには次式の



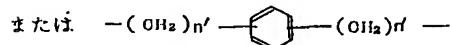
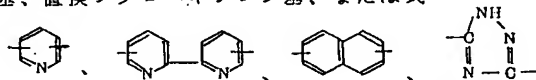
- 8 -

チル基、フェニル基、メトキシ基などで置換された化合物も用いられる。また脂肪族マレイミドは単独で使用するほか2種以上混合して使用することが可能である。なお前記BMI D-230、BMI D-400、BMI D-2000およびTMI T-403のビスまたはトリマレイミドは、三井テキサコケミカル(株)社より市販されているジエフアミンD-230、同D-400、同D-2000および同T-403の商品名をもつポリオキシプロピレンアミンに無水マレイン酸を反応させる公知の方法により製造される。

本発明において使用されるマレイミド化合物はマレイミド残基が例えば、炭素原子数50以下の直鎖または分岐状アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、置換ベンジル基、シクロヘキシル基、置換シクロヘキシル基、または式



(式中、 R_6 および R_6' は同一か異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、カルボキシ基である。) で示される基でもよく、また、例えば炭素原子数 50 以下の直鎖または分岐状アルキレン基、フェニレン基、置換フェニレン基、シクロヘキシレン基、置換シクロヘキシレン基、または式

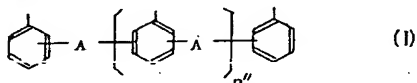


(上式中、 n' は 1 ~ 3 の整数である。) で示される基でもよい。

さらにマレイミド残基は、単結合または不活性な原子もしくは基により結合したいくつかのフェニレン基、置換フェニレン基、シクロヘキシレン基、置換シクロヘキシレン基を表わすことができる。上記の不活性な原子もしくは基としては、例えば $-O-$ および $-S-$ 、炭素原子数 1 ~ 3 のアルキレン基、炭素原子数 1 ~ 50 のアルケニレン

- 11 -

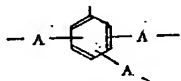
またはさらに還元によつて得られる樹脂の骨格として、一般式(I)



(式中、 n' は 1 ~ 2.0 の範囲の数を表わし、 A は一般式(II)



のアルデヒドまたはケトンに由来する炭素数 1 ~ 8 の 2 価の炭化水素基を示す。但し、式(II)における酸素原子は A 基の 1 個の炭素原子に結合している。また式(I)における核は、不飽和でも部分的に飽和されていても完全に飽和されていても良い。) で表わされる構造を含むことができる。さらに式(I)で表わされる残基は、



で表わされる分岐構造を含むことができる。

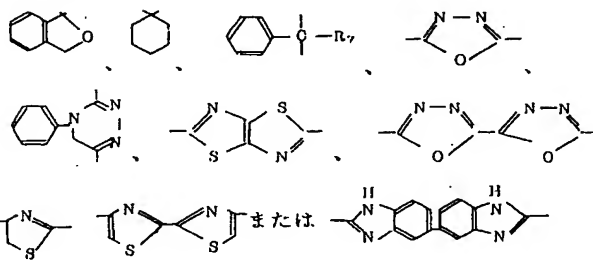
アニリンホルムアルデヒド樹脂の一部は、ポリイソシアナート原料として工業的規模で製造されており、例えば MDA-150 (三井東圧化学(株)製

- 13 -

3700000-10010(4)

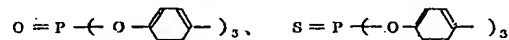
基、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR_7-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CONH-$ 、

$-P(O)R_7-$ 、 $-CO-NH-D-NHCO-$ 、



(上式中、 R_7 は水素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基、置換フェニル基、シクロヘキシル基または置換シクロヘキシル基を示し D は炭素原子数 50 以下のアルキレン基を示す) などを挙げるができる。

さらに価数が 3 以上のマレイミド残基としても広範囲のものを含むが、例えば式



さらには、アルデヒドまたはケトン類との反応を

- 12 -

以後 MDA-150 と称す) は淡黄色の粘稠な液体でアミノ基含有量が 1.5.5 wt% 以上のものである。これはアミノ基を無水マレイン酸との反応により容易にマレイミド化できるため、本発明に使用可能な式(I)の構造を有するマレイミド化合物を得ることができる。

かかるマレイミド化合物の具体例としては、モノマレイミドとして N -エチルマレイミド、 N -ブピルマレイミド、 N -ヘキシルマレイミド、 N -フェニルマレイミド、 N - o 、 m または p -トリルマレイミド、 N - o 、 m または p -メトキシフェニルマレイミド、 N - o 、 m または p -クロロフェニルマレイミド、 N -2-ニトロフェニルマレイミド、 N -3,5-ジクロロフェニルマレイミド、 N - o 、 m または p -ヒドロキシフェニルマレイミド、 N - o 、 m または p -カルボキシフェニルマレイミド、 N - p -アリルフェニルマレイミド、 N - p -フルオロフェニルマレイミド、 N -4-ビリジルマレイミド、 N -(2-メチル-4-ビリジル)マレイミド、 N -ペンタクロロ

フエニルマレイミド、N-o、mまたはp-アセトキシフエニルマレイミド、N-p-[1-メチル-1-(p'-ヒドロキシフエニル)エチル]フエニルマレイミド、N-p-[1-メチル-1-(p'-アセトキシフエニル)エチル]フエニルマレイミド、N-2-メチル-4-[1'-メチル-1'-(3'-メチル-4'-ヒドロキシフエニル)エチル]フエニルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-4-キノリルマレイミド、N-1-(または2-)ナフチルマレイミド、他のマレイミドとしてN,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-m、またはp-フェニレンビスマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N,N'-(メチレン-ジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(オキシ-ジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(チオ-ジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(スルホニル-ジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(スルフィニル-ジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(メチレン-ジ-1,4-シクロヘキシレン)ビ

-15-

マレイミド化合物、以後PMI-2と略記する。)ポリ(シクロヘキシレンメチレン)ポリマレイミドなどを挙げることができ、また以上のマレイミド化合物のマレイミド基中の不飽和炭素に結合した水素原子が適宜、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、フエニル基などで置換された化合物もまた用いられる。これらのモノマレイミド及び他のマレイミド化合物々は、単独でも2種以上の混合物としても使用される。

本発明の樹脂組成物に用いられる二重結合を有するポリブタジエンの例としては、1,2-ポリブタジエン、シス-1,4-ポリブタジエン、1,2-ポリブタジエン単位の第3級炭素に無水マレイン酸を付加したマレイン化-1,2-ポリブタジエン、分子内に一部オキシラン酸素を有するエポキシ変性1,2-ポリブタジエンなどを挙げることができる。上記の1,2-ポリブタジエンは通常、ペンダント二重結合を有する1,2-ブタジエン単位をポリマー鎖中に50モル%以上含み、数平均分子量が500,000付近のものまでが使用できる。市販品

-17-

スマレイミド、N,N'-(イソプロピリデン-ジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-m-キシリレンビスマレイミド、N,N'-p-キシリレンビスマレイミド、N,N'-(イミノ-ジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-2,4-トリレンビスマレイミド、N,N'-(メチレン-ジ-3-クロロ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(メチレン-ジ-3-メチル-1,4-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(ビニレン-ジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、4-メチル-2,4-ビス(p-N-マレイミドフエニル)ペンタン、N,N'-1,4-ナフチレンビスマレイミド、N,N'-2,4-ビリジンビスマレイミド、トリス(4-N-マレイミドフエニル)ホスフエート、トリス(4-N-マレイミドフエニル)チオホスフエート、2,4,6-トリス(4'-N-マレイミドフエノキシ)-8-トリアジン、5(または6)-N-マレイミド-1-(4'-N-マレイミドフエニル)-1,3,3-トリメチルインダン、ポリ(フェニレンメチレン)ポリマレイミド(例えば、MDA-150の

-16-

として容易に入手できるものとしては数平均分子量が500~5,000の範囲にある比較的低分子の粘稠な液状タイプと数平均分子量が50,000~200,000の範囲にある室温で固体のタイプが一般的である。またエポキシ変性1,2-ポリブタジエンはエポキシ当量が100~700の範囲にあることが望ましい。エポキシ当量が700を超えると接着能力が低下し、一方エポキシ当量が100より小さいと1,2-ポリブタジエンの優れた電気特性が損われるようになる。

二重結合を有するポリブタジエンを組成物としてワニス化し、実際に使用するにはその態様に応じた好ましい粘度、流れ特性、含浸性をもたせるために、最適な分子量範囲のポリブタジエンを選択することが可能であり、分子量範囲の異なる2種以上の1,2-ポリブタジエンを混合したり、1,2-ポリブタジエンとその誘導体、例えばエポキシ変性1,2-ポリブタジエンを混合して使用することもできる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物において各成分の

含有量は前記モノマレイミド化合物以外は特に制約はないが、脂肪族マレイミドは該マレイミドと他のマレイミド化合物との合計量に対して1~99重量%の範囲、好ましくは5~95重量%の範囲が適当である。脂肪族マレイミドの含有量が上記の範囲を上まわると組成物の硬化性が悪くなり、一方上記の範囲を下まわると硬化して得られる硬化物は柔軟性および靱性が低下する。またモノマレイミド化合物の含有量はbのマレイミド化合物の全量を基準として1~50重量%の範囲である。モノマレイミド化合物の含有量が上記範囲を上まわると硬化物の物性が明らかに低下し、一方上記範囲を下まわるとマレイミド化合物とポリブタジエンとの相溶性改善効果が殆んど認められない。特に好ましいモノマレイミド化合物の含有量は、5~40重量%の範囲である。つぎに二重結合を有するポリブタジエンの組成物中の含有量は、硬化物の所望の性能に応じて広範囲に変化させることができるが、脂肪族マレイミド、bのマレイミド化合物および該ポリブタジエンの合計量に対し

-19-

の三フッ化ホウ素アミン錯体、トリエチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、ヘキサメチレンテトラミン、N,N-ジメチルアニリンなどの第3級アミン、テトラメチルアンモニウムブロマイドなどの第4級アンモニウム塩、トリフェニルボレート、トリクレジルボレートなどのボレート化合物、N-メチルイミダゾール、N-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、酢酸亜鉛、酢酸ナトリウム、チタンアセチルアセトネート、ナトリウムメチラートなどの金属化合物、無水マレイン酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、無水ピロメリット酸などの酸無水物、ジクミルパーオキサイド、1-ブチルパーベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキサイドなどの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物を挙げることができる。硬化触媒の好ましい使用量は通常、これまで説明してきた樹脂組成物主成分全重量の0.1~10重量%である。

本発明の組成物はいずれも単に適宜加熱混合し

-21-

特開昭58-155150J

て5~95重量%の範囲、好ましくは10~90重量%の範囲が適当である。ポリブタジエンの含有量が上記の範囲を上まわると高温における硬度、曲げ強度などの機械的物性が著しく低下して実用上支障を来すようになり、一方上記の範囲を下まわると得られる組成物の有機溶剤に対する溶解度が著しく減少し、汎用の有機溶剤には殆んど溶解しなくなるため、本発明の組成物としての長所が失われる。またポリブタジエン成分によつて期待される電気的特性の向上効果も殆んど認められなくなる。

本発明の組成物において硬化触媒は必ずしも必須の成分ではないが、必要に応じて1種類以上使用することができる。この場合、その使用量に制約はない。しかし本発明の組成物によつて發揮される優れた効果に支障を来す程の量を使用すべきでなく、本発明の組成物の性能を向上させる範囲に限定されるべきである。必要に応じて使用される硬化触媒としては三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体、三フッ化ホウ素ジベリジン錯体など

-20-

て均一相とする無溶剤タイプ、および溶液の形態で使用できる。溶液の場合、使用する溶剤に制約はないが、好ましい溶剤の具体的な例としてアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、n-ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素類、ジエチルエーテル、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエタン、四塩化炭素などの塩素化合物、ベンゼン、トルエン、o、m、またはp-キシレン、メシチレン、o、mまたはp-クレゾール、クロロベンゼンなどの芳香族化合物、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、2-メトキシエタノールなどのアルコール類、アセトニトリルなどのニトリル類、酢酸メチル、酢酸エチル、2-エトキシエチルアセテートなどのエステル類等を挙げることができる。またN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの極性溶剤を使用し

-22-

ても勿論溶液状の組成物が得られるが、これら溶剤は前述したような欠点があるので特別の目的のため以外の使用は控える方が好ましい。

本発明の硬化性樹脂組成物には必要に応じて本発明の効果の発揮を阻害しない範囲で粉末、粒あるいは繊維状の補強剤、充填剤、増粘剤、離型剤、ビニルエトキシシランなどのカップリング剤、難燃剤、耐炎剤、顔料および着色剤やその他の助剤等を添加することができる。

本発明の硬化性樹脂組成物は各成分を単に混合した混合系、あるいは任意の2成分以上を予備反応させてプレポリマー化した後、残余の成分と共に所望の組成物を調製した系で使用することができ、含浸用、プリプレグ用、被覆用および積層用ワニス、成形材料、塗料、接着剤、シーラントなど広範囲の用途を有するものであり、硬化物とする硬化条件は組成、硬化物の形態によつて変化する。一般に本発明の組成物は接着剤層、塗膜として基材に塗布するか、または粉末、ペレットさらにはガラス布のような基材に含浸させた状態で成

形または積層した後加熱して硬化する。硬化温度は一般的には0～350℃、好ましくは50～300℃の範囲にあるのがよい。硬化時間は硬化物の形態に左右されるが一般的には30秒～20時間の範囲で樹脂成分が完全に硬化するに十分な時間を選べば良い。さらに成形品、積層品または接着構造物などの製造に用いる場合には、加熱硬化時に圧力をかけることが望ましく、適用圧力の範囲は1～150kg/cm²でよい。なお、本発明の組成物の硬化法として可視光線、紫外線、X線、γ線などの電磁波を用いることも可能である。

以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお実施例中の部およびgは特記せぬ限り重量によつた。また実施例中の各種測定法は次の通りである。

混合液の状態：肉眼にて溶液が均一相であるか相分離を呈するか判断する。

安定性：均一溶液が調製後相分離を起すまでに要した日数で示す。

- 2 3 -

ハンダ耐熱性：JIS C-6481により、半田浴の温度を300℃とし銅箔面にふくれまたは、はがれの生じるまでに要した時間を測定する。

銅箔剥離強度：JIS O-6481による。

誘電率：JIS K-6911による(1MHz、25℃における値)。

誘電正接：JIS K-6911による(1MHz、25℃における値)。

吸水率：JIS K-6911による。

実施例1～10

表1-1および1-2に示したようにN,N'-4,7-ジオキサデカン-1,10-ビスマレイミド(以後FBMI-1と略記する。以後同様にして記号のみ示す)、N,N'-3,6,9-トリオキサウンデカン-1,11-ビスマレイミド(FBMI-2)、N,N'-4,9-ジオキサドデカン-1,13-ビスマレイミド(FBMI-3)、N,N'-4,7,10-トリオキサトリデカン-1,13-ビスマレイミド(FBMI-4)、ジエフアミンD-230のビスマレイ

ミド(FDMI-5)、ジエフアミンD-400のビスマレイミド(FBMI-6)、N-(2-メトキシフェニル)マレイミド(MI-1)、N-トリルマレイミド(MI-2)、N-フェニルマレイミド(MI-3)、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド(MI-4)、N-4-(1-メチル-1-(p-ヒドロキシフェニル)フェニル)マレイミド(MI-5)、市販のN,N'-(メチレンジ-pp-フェニレン)ビスマレイミドであるビスマレイミドS(三井東圧化学(株)商品、BMI-1)、市販のポリ(フェニレンメチレン)ポリマレイミドであるビスマレイミドM(三井東圧化学(株)商品、BMI-2)、市販のポリ(フェニレンメチレン)ポリマレイミドを一部含有したビスマレイミドSからなるビスマレイミドM-20(三井東圧化学(株)商品、BMI-3)、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド(BMI-4)、数平均分子量120,000の熱可塑性1,2-ポリブタジエンJSR RB-810(日本合成ゴム(株)商品)、および数平均分子量1150の

- 2 4 -

液状 1, 2-ポリブタジエン NISSO PBB-1000
(日本曹達(株) 商品) さらに溶剤としてテトラヒ
ドロフランおよび 1, 4-ジオキサンより選ばれる
化合物を表 1-1 および 1-2 に示す割合で混合
しホモミキサーで 40 分攪拌し、攪拌後の状態お
よびその後の溶液の安定性を調べた。その結果を
表 1-1 および 1-2 に示した。

比較例 1、2

脂肪族マレイミドおよび/またはマレイミド化
合物を使用しないほかは実施例 1~10 に用いら
れた化合物より選ばれたものを表 1-2 に示す割
合で混合し、実施例 1 と同様にして得られた溶液
の状態を調べた。

その結果を表 1-2 に示した。

実施例 11~16 および比較例 3

前記 FBMI-1、MI-2、BMI-2 および
JSR RB-810 さらに溶剤としてテトラヒド
ロフランより選ばれた化合物を表 1-3 に示す割合
で混合し、ホモミキサーで 40 分攪拌し攪拌後の
状態およびその後の溶液の安定性を調べた。その

結果を表 1-3 に示した。

さらに上記組成物の均一溶液にジクミルパーオ
キサイドを全樹脂分の 4 重量% になるように加え
さらにホモミキサーにて均一化した。この溶液か
ら 40°C の減圧下に溶剤を留去して組成物を得た。
この組成物を予め 170°C に保持してある離型剤
を塗布したアルミ製の型に入れ、熱プレス機で、
温度 170°C、プレス圧 100kg/cm² で 30 分圧縮
成形し樹脂板を得た。この板の一部を切り出し、
熱天秤にて重量減少の様子を調べた。表 1-3 に
該樹脂重量の 5% が減少した温度を示し耐熱性の
目安とした。

なお熱天秤による測定は窒素気流中、毎分 10
°C の昇温速度条件で行なつた。

- 27 -

表 1-1

	成 分	実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
配	FBMI-1	35				25	
	FBMI-2		35				55
	FBMI-3			35			
	FBMI-4				35		
合	MI-1	25	25			25	
	MI-2			25			15
	MI-3				25		
	BMI-1	40					
	BMI-2		40	40		50	
	BMI-3				40		30
	JSR RB-810	100	100	100			100
	NISSO PBB-1000				100	100	
	テトラヒドロフラン	600	600			600	600
	1, 4-ジオキサン			600	600		
性	混合液の状態	均一相	均一相	均一相	均一相	均一相	均一相
	安 定 性	40日 以上	40日 以上	40日 以上	40日 以上	40日 以上	40日 以上

- 28 -

表 1-2

	成 分	実 施 例				比較例	
		7	8	9	10	1	2
配	FBMI-1			35			
	FBMI-5		40		65		
	FBMI-6	40					
	MI-1	25					
合	MI-4		25		5		
	MI-5			20			
	BMI-1				30		20
	BMI-2		35	40		100	80
	BMI-4	35					
	JSR RB-810	100		100	100	100	80
	NISSO PBB-1000		100				
	テトラヒドロフラン	600		600	600	600	600
	1, 4-ジオキサン		600				
	混合液の状態	均一相	均一相	均一相	均一相	不均一 相分離	不均一 相分離
性	安 定 性	40日 以上	40日 以上	40日 以上	40日 以上	—	—

- 29 -

- 110 -

- 30 -

表 1 - 3

	成 分	実 施 例						比較 例 3
		11	12	13	14	15	16	
配 合	FBMI-1	60	60	60	60	6	90	60
	MI-2	0.7	3	15	19	28	3	22
	DMI-2	40	37	25	21	66	7	18
	JSR RB-810	100	100	100	100	100	100	100
	テトラヒドロフラ	600	600	600	600	600	600	600
性	混合液の状態	均一相	均一相	均一相	均一相	均一相	均一相	均一相
	安定性	37日	37日	40日	40日	32日	40日	40日
能				以上	以上		以上	以上
	5%重量減少の温度(°C)	434	428	399	391	418	406	368

実施例 17

実施例 1 の均一溶液にジクミルバーオキサイドを全樹脂分の 4.5 重量% になるように加え、さらにホモミキサーにて均一に混合した。このワニス^後をガラス布(厚さ 0.18mm)に含浸して風乾燥、110°C で 30 分乾燥しブリブレグシートを得た。このブリブレグシートを 8 枚重ねその上下に銅箔を置き、熱プレス機で温度 170°C、プレス圧 50kg/cm で 40 分圧縮成形して銅張り積層板を得た。その後この積層板を 200°C のオーブン中で 2 時間アフターキュアを行った。

実施例 18 ~ 20

実施例 5、8 および 9 の均一溶液にジクミルバーオキサイドを全樹脂分の 4.5 重量% になるように加え、その後は実施例 17 と同様にして積層板を得た。

実施例 17 ~ 20 で得た積層板のハンダ耐熱性、銅箔の剥離強度を測定した結果を表 2 に示した。

- 3 1 -

- 3 2 -

表 2

項 目	実 施 例			
	17	18	19	20
ハンダ耐熱性(300°C)(秒)	178	181	179	179
銅剥離強度 kg/cm	158	161	159	158

実施例 21

FBMI 30 部、MI-1 20 部、BMI-2 60 部および NISSOPB B-1000 110 部およびジクミルバーオキサイド 7 部を 100°C で溶解し、充分に攪拌混合して均一溶液混合物を得た。この混合物を予め 110°C に保持してある離型剤を塗布したステンレス製の型に流し込み、減圧下に脱気した後、徐々に昇温し、150°C で 2 時間、180°C で 3 時間、最後に 200°C で 3 時間加熱硬化した。室温まで冷却した後、型より取り出し 3mm × 100mm × 100mm の樹脂板(これは試験片である。)を得た。この硬化した樹脂板の誘電率は 2.76、誘電正接は 0.0064 および吸水率は 0.132% であった。

- 3 3 -